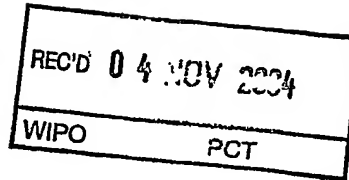


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
Invenzione Industriale N. MI2003A002009 del 16.10.2003**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

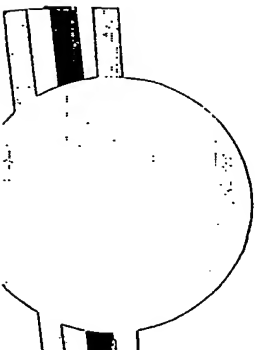


Roma, li..... **02 AGO. 2004**

IL FUNZIONARIO

Ing. DI CARLO

[Handwritten signature]



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

11/2003/1002009

REG. A

DATA DI DEPOSITO

16/10/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

"PELLICOLA PIANA TRASPARENTE E COLORATA PER L'APPLICAZIONE NELLA ETICHETTATURA A STAMPAGGIO"

L. RIASSUNTO

L'invenzione riguarda una pellicola polipropilenica formata a uno o più strati avente almeno uno strato che comprende una composizione polimerica a due componenti di un primo componente I e un secondo componente II. Il primo componente I è un omopolimero propilenico ad alta cristallinità e il secondo componente II è un copolimero propilenico eterofasico. La pellicola è utile per fare etichette.



M. DISEGNO

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
**"PELLICOLA PIANA TRASPARENTE E COLORATA PER L'APPLICAZIONE
NELLA ETICHETTATURA A STAMPAGGIO"**

a nome della società MOPLEFAN S.p.A., con sede a TERNI (Italia)

L'invenzione si riferisce ad una pellicola polipropilenica piana mono- o multi-strato avente almeno uno strato realizzato con composizioni di due polimeri componenti. In particolare l'invenzione si riferisce ad etichette fatte con tale pellicola piana. Il primo componente della composizione polimerica è un polipropilene ad alta cristallinità. Il secondo componente è un copolimero polipropilenico eterofasico. L'invenzione riguarda anche i processi per la realizzazione di pellicole piane e delle relative etichette. La pellicola piana ottenuta secondo l'invenzione ha caratteristiche adatte per l'applicazione nel campo delle etichette, quali bassa arricciatura, rigidità, buon taglio con fustella, buona stabilità termica, stampabilità e proprietà antistatiche.

I polipropileni sono stati tradizionalmente usati per realizzare prodotti quali le pellicole piane e orientate biassialmente. Tali pellicole sono state usate per imballaggio e vari altri scopi. Nel campo applicativo delle etichette l'uso di pellicole orientate lungo i due assi è diventato stato dell'arte, specialmente nell'area dell'etichettatura per stampaggio. Comunque vari problemi sono stati associati con l'uso di pellicole polipropileniche per tali applicazioni nel campo delle etichette, poiché i requisiti differiscono significativamente da quelli delle pellicole per l'imballaggio dei cibi. L'arricciamento e a volte la retrazione sono problemi incontrati spesso con le pellicole per etichette. Nel corso del processo di etichettatura per stampaggio la pellicola viene tagliata in fogli che vengono impilati. Un'apparecchiatura distacca l'etichetta e pone un singolo foglio nella forma. Successivamente viene realizzato un contenitore

iniettando o soffiando un flusso caldo di polimero fuso nella forma. Conseguentemente l'etichetta diventa parte integrale del contenitore. Tale processo richiede che l'etichetta rimanga piatta quando viene prelevata dalla pila e distesa nella forma. Anche la rigidità dell'etichetta è essenziale in questo processo. La rigidità, la planarità e l'arricciatura della pellicola è meno rilevante nell'uso della pellicola polipropilenico nelle applicazioni nel campo dell'imballaggio dei cibi perché la pellicola viene prelevata da un rotolo durante il processo dell'imballaggio. Planarità ed arricciamento non hanno importanza nei processi di confezionamento.

Numerose proposte sono state fatte per modificare i polimeri, la composizione della pellicola o la sua struttura, allo scopo di migliorare le proprietà delle pellicole ottenute. Nel campo delle pellicole piane molte di queste proposte hanno coinvolto la modifica del polimero per migliorare le proprietà della pellicola piana.

Le modificazioni del polimero che influenzano le sue proprietà di base coinvolgono la regolarità della catena, il peso molecolare e la distribuzione dei pesi molecolari. Questi parametri, messi insieme, influenzano il grado di cristallinità che determina la lavorabilità e le prestazioni. Un'altra proposta nel campo delle pellicole piane è l'uso di polimeri eterofasici.

Un copolimero polipropilenico eterofasico ha, sostanzialmente, almeno una struttura a due fasi, consistente in una matrice ed una fase elastomerica dispersa, che spesso è una fase di gomma etilene-propilene.

La maggior parte dei prodotti commerciali eterofasici derivano dalla produzione di un primo polimero, generalmente un omopolimero propilenico, e dalla produzione di una porzione di gomma copolimerica in presenza dell'iniziale omopolimero prodotto che contiene ancora siti attivi di polimerizzazione. Qualche volta essi si riferiscono anche a copolimeri polipropilenici resistenti all'impatto o copolimeri a blocchi.

L'US 5 948 839 descrive composizioni polimeriche e pellicole piane prodotte da tali composizioni polimeriche. Detta composizione comprende un copolimero polipropilenico resistente all'urto avente specifiche caratteristiche di contenuto in gomma (Fc), temperatura di cristallizzazione, scorrimento a fusione, e contiene un agente nucleante. La composizione polimerica ha buona lavorabilità ed è usata per produrre pellicole piane aventi determinate caratteristiche. Le pellicole piane prodotte secondo l'US 5 948 839, sono particolarmente adatti nelle applicazioni che richiedono pellicole soffici, non rumorose, inclusi i prodotti da usare a contatto della pelle come salviette, pannolini per l'incontinenza degli adulti e prodotti per l'igiene femminile.

Esiste una peculiare necessità nel campo delle applicazioni della pellicola per etichette che abbia alta rigidità, bassa arricciatura insieme ad una buona lavorabilità, buone proprietà antistatiche, di taglio e di stampa.

Ciò si ottiene mediante una pellicola piana polipropilenica mono- o multistrato comprendente almeno uno strato il quale comprenda una composizione polimerica a due componenti, primo componente I e secondo componente II, dove il primo componente è un omopolimero propilenico ad alta cristallinità ed il secondo è un copolimero propilenico eterofasico.

E' stato trovato che detta composizione polimerica di un polipropilene ad alta cristallinità (HCPP) ed un copolimero propilenico eterofasico (HP) in almeno uno strato della pellicola piana, fornisce un livello perfetto di rigidità e bassa arricciatura alla pellicola piana. Tali proprietà rendono la pellicola estremamente adatta per l'applicazione delle etichette per stampaggio, sia nel caso dello stampaggio per iniezione che per soffiatura.

Il componente I della composizione polimerica è un polipropilene ad alta cristallinità (che chiameremo HCPP).

Per la presente invenzione la stereoregolarità intermolecolare (isotatticità della catena) può essere determinata mediante spettroscopia IR o spettroscopia C-NMR. I metodi di spettroscopia IR si trovano in "Integrated Infrared Band Intensity Measurement of Stereoregularity in Polypropylene" (Misurazione ad intensità di banda infrarossa integrata della stereoregolarità nel polipropilene) J.L. Koenig and A. Van Roggen, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, pp. 359-367 (1965) and in Chemical Microstructure of Polymer Chains, Jack L. Koenig, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

I metodi appropriati per la Spettroscopia C-NMR si possono trovare in w. O. Crain, Jr., A. Zambelli, e J.D.Roberts, *Macromolecules*, 4,330 (1971), o in A: Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W.O. Crain, Jr., and J. D. Roberts, *Macromolecules*, 4,475(1971) o in alternativa in C. J. Carman and C.E.Wilkes, *Rustringer Chem. Technol.* 44,781(1971)

Ai fini della presente invenzione l'HCPP comprende preferibilmente dal 98 al 100% in peso di unità propileniche, con da 0 a 2% in peso di comonomero etilene o butilene. Il punto di fusione dell'HCPP è preferibilmente fra 150° e 170°C, e gene-

ralmente l'indice di scorrimento a fusione e' fra 1 e 10 g/10min, essendo l'HCPP ad alta fluidità preferito nel caso della pellicola piana. Questi HCPP ad alta fluidità hanno preferibilmente un indice di scorrimento a fusione fra 5 e 10 g/10 min, a 230°C ed un carico di 2.16 kg (ISO 1133). Il contenuto in atattico dell'HCPP può essere determinato mediante estrazione del polimero in xilene all'ebollizione. Il residuo insolubile è generalmente compreso fra 98,5 e 95% in peso, riferito al peso del polimero, che corrisponde all'1,5-5% in peso, riferito al peso del polimero, di contenuto di atattico solubile.

I polimeri HCPP sono preferibilmente caratterizzati da una larga distribuzione di pesi molecolari con un indice di polidispersività (PI) per lo più nell'intervallo fra 5 e 10 e può essere monomodale o bimodale a seconda della tecnologia del processo e del catalizzatore usato.

Il secondo componente della composizione polimerica è un copolimero polipropilenico eterofasico (che sarà chiamato HP). Il copolimero polipropilenico eterofasico in miscela o mescolato con HCPP secondo l'invenzione ha fondamentalmente una struttura a due fasi che consiste in una matrice di omopolimero ed una fase elastomerica dispersa. La matrice è derivata da un omopolimero propilenico, mentre la fase elastomerica dispersa è preferibilmente una gomma (EPR) di copolimero etilene propilene. Per lo scopo della presente invenzione si preferisce un HP ad alto peso molecolare. L'indice di scorrimento a fusione dell'HP per processi di estrusione può variare in un largo intervallo da 0,2 a 10g/10 min (ISO 1133 a 230°C e 2,16 kg di carico). Per lo scopo di questa invenzione si preferisce che l'HP abbia una velocità di scorrimento a fusione di 0.6-5g/10min (ISO 1133 a 230°C e 2.16 kg di carico) specificatamente da 0.6 a 2g/10min, dove l'intervallo 0,6-0,9g/10min è il più indicato (ISO 1133, a 230 °C e 2,16 kg di carico). Il contenuto totale di HP è generalmente

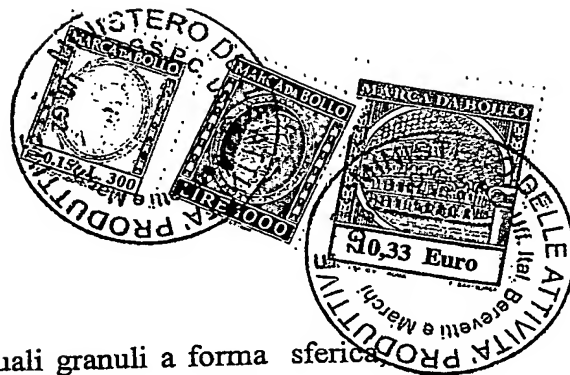
nell'intervallo fra il 5 e il 15% in peso, sempre basato sul peso dell'HP. Il punto di rammollimento Vicat (ISO 306 10N) è generalmente fra 140 e 160°C, preferibilmente 145-155°C. I solubili in xilene dell'HP generalmente variano fra 10 e 25% in peso, preferibilmente fra 12-18% in peso, riferito al peso dell'HP. I solubili in xilene includono estraibili quali il polimero propilenico atattico o polimero a basso peso molecolare e impurezze derivanti dalla matrice omopolimerica. Inoltre i solubili in xilene includono la fase gomma. Derivano dalla fase gomma circa il 5-20% in peso del solubile in xilene dell'HP, preferibilmente 8-15% in peso. Conseguentemente l'HP ha generalmente un contenuto in gomma (EPR) del 5-20% in peso, preferibilmente 8-15% in peso. Più alto è il contenuto in gomma dell'HP, migliori saranno le caratteristiche di sofficietà delle pellicole, con diminuzione della rigidità. La viscosità intrinseca (DI/g) del solubile in xilene può variare da 2 a 3,5, meglio se 2,6-3,2. La fase copolimero o la fase gomma dell'HP è un copolimero di etilene e propilene. Preferibilmente, il contenuto di etilene della fase copolimero è nell'intervallo 40-65 % in peso, molto meglio se nell'intervallo 45-55% in peso. I polimeri eterofasici sopra descritti sono ben noti nel campo e includono tipi commercialmente disponibili.

La fase relativa alla matrice omopolimerica del copolimero eterofasico è prevalentemente omopolimero propilenico. Per applicazioni particolari può essere desiderabile incorporare in detta matrice omopolimerica delle composizioni di HP una piccola quantità, cioè fino al 6% in peso, di una seconda olefina come l'etilene o 1-butene. L'incorporazione, peraltro facoltativa, di piccole quantità di comonomero serve per modificare ma non per alterare sostanzialmente le proprietà della fase omopolimerica. Nella realizzazione pratica dove venga incorporata una piccola quantità di comonomero olefinico, sebbene sia tecnicamente un copolimero, il prodotto viene considerato ancora come fase omopolimerica. Il comonomero olefinico facoltativo è

preferibilmente etilene, preferibilmente in quantità fino a circa il 6% in peso, meglio se fra il 2-4% in peso. Comunque sono preferite fasi omopolimeriche, che sono costituite sostanzialmente da polipropilene omopolimerico, vale a dire fasi matrice prodotte in assenza sostanziale di un secondo comonomero olefinico.

I polimeri relativi a composizioni a due componenti, HCPP ed HP, possono essere preparati con metodi che impiegano tecniche di polimerizzazione convenzionali, come per esempio la tecnica di polimerizzazione Ziegler Natta in un processo convenzionale in fase gas a due stadi. Preferibilmente il processo di polimerizzazione può essere condotto in una fase gassosa in presenza di un catalizzatore di polimerizzazione per olefine stereoregolari. Per esempio nel processo per la produzione di copolimeri eterofasici la porzione omopolimerica dei copolimeri eterofasici viene dapprima prodotta in un adatto reattore in fase gassosa. Questo prodotto omopolimerico iniziale contenente siti catalitici attivi viene quindi trasferito in un secondo reattore in fase gas contenente un secondo letto fluido. Viene anche trasferita al secondo reattore una porzione del monomero che non ha reagito nel primo, insieme ai monomeri da usare nella produzione della fase copolimerica. La produzione della fase copolimero o gomma avviene nel secondo reattore dove è opportuno fornire idrogeno molecolare per la regolazione del peso molecolare e quindi della viscosità intrinseca e dello scorrimento a fusione. Il prodotto della seconda polimerizzazione è un copolimero polipropilenico eterofasico che generalmente è sotto forma di polvere. La composizione polimerica in polvere può quindi essere estrusa in granuli.

Ai fini della presente invenzione la composizione dei polimeri componenti HCPP ed HP può essere prodotta mediante miscelazione del fuso o mescolando i due componenti polimerici della composizione. Le miscele comprendono quelle preparate dai componenti individuali. Generalmente tali componenti individuali sono messi as-



sieme come piccoli manufatti per compressione, tali quali granuli a forma sferica, lenticolare o cilindrica usando apparecchiature appropriate quali il miscelatore Banbury o simili. Con la miscelazione del fuso viene prodotto una miscela dei due componenti simile ad una lega. Questa miscela non può essere separata nei suoi componenti individuali. Si preferisce l'alternativa della miscelazione.

Il rapporto dei due componenti polimerici della composizione può variare. Generalmente la percentuale in peso del componente HP non è superiore a quella del componente HCPP. Se la composizione contiene una quantità eccessiva del componente HP può soffrirne la rigidità che è incrementata dall'HCPP. Perciò per avere una buona rigidità ed un basso grado di arricciamento la composizione deve avere almeno il 50% del componente HCPP. Preferibilmente il rapporto varia (in peso) fra 90:10 e 50:50 per HCPP:HP, e meglio se fra 80:20 e 60:40 HCPP:HP.

La composizione polimerica sopra descritta viene usata per produrre pellicole piane che variano fra i 50 e i 200 m, preferibilmente fra 70 e 180 m. Le pellicole piane ottenute secondo l'invenzione hanno una tenacità inferiore ai 50 N/mm² sia in direzione della macchina (MD) che trasversalmente (TD), meglio se fra 20 e 345 N/mm², ed un allungamento a rottura inferiore al 1000% preferibilmente fra 400-700% in entrambe le direzioni della pellicola (ASTM D882-DIN 53455). Il pellicola formata tipico (ASTM D1003) ha un valore compreso fra 30-50% riferito ad una pellicola trasparente di 80 m. L'Opacità tipica (MACBETH D200-II) è 60-80% per la pellicola bianca. In una successiva realizzazione pratica può essere aggiunto un agente nucleante alla composizione dei due polimeri componenti (o specificatamente ad uno o due componenti). Gli agenti nucleanti possono includere acidi carbossilici aromatici ed i loro derivati, per esempio benzoato sodico p-terz-butilbenzoato di alluminio e benzoato di alluminio; organofosfati metallici per esempio il di(4-t-

butilfenil)fosfato di sodio ed il 2,2'-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato di sodio; derivati del benzilidensorbitolo; talco polivinil-cicloalcani, per esempio il polivinil-cicloesano; ed alcuni derivati degli acidi organici dicarbossilici per esempio l'acido sebacico. Gli agenti nucleanti consentono ai polimeri di cristallizzare a temperature più durante le operazioni di formatura. L'aggiunzione dell'agente nucleante alla composizione polimerica aumenta anche la rigidità della pellicola prodotta.

In una delle realizzazioni pratiche preferite l'agente nucleante impiegato nella invenzione è un benzilidensorbitolo della famiglia dei derivati (DBS), può essere aggiunto alla composizione polimerica in una quantità compresa nell'intervallo da 50 a 5000 ppm, e preferibilmente fra 1000 e 3000 ppm.

I due componenti della composizione polimerica, secondo l'invenzione, viene usata in almeno un primo strato della pellicola piana termoplastica, relativa all'invenzione. Nel contesto della presente invenzione la pellicola formata è definita essere una pellicola sostanzialmente non orientata di un polimero termoplastico ottenuta estrudendo un fuso termoplastico su di una superficie di raffreddamento per esempio su un rullo refrigerante, per solidificare con ciò il polimero fuso, e rimuovendo la pellicola da tale superficie di raffreddamento, senza conferire orientazione per stiro in entrambe le direzioni.

La pellicola formata mono- o multistrato relativa a questa invenzione comprende almeno un primo strato composto della composizione polimerica sopra descritta e preferibilmente almeno uno o più strati ulteriori in detta realizzazione multistrato. Preferibilmente il primo strato di cui sopra, comprendente la composizione dei due polimeri, rappresenta lo strato base, comprendente almeno dal 75 al 100% in peso della composizione polimerica, con preferenza per l'intervallo 95-100% in peso basato sul peso dello strato base. Lo strato base è definito come lo strato di massimo spes-

sore della struttura multistrato, determinando in generale il 50% dello spessore della pellicola, preferibilmente dal 60 al 100%.

Per le pellicole multistrato, oltre allo strato base realizzato con la composizione polimerica, viene messo almeno un secondo strato su almeno faccia dello strato base. Tale secondo strato esterno è anch'esso di preferenza fatto della composizione polimerica descritta sopra, comprendente ad es. almeno da 50 a 100% in peso, preferibilmente da 80 a <100% in peso, rispetto al peso dello strato esterno, della composizione polimerica. Lo strato base e lo strato esterno non devono necessariamente avere composizioni identiche. A seconda delle necessità, il rapporto di HCPP a HP nella rispettiva composizione dello strato base e dello strato esterno può essere differente. In un'altra forma realizzativa, lo strato di copertura può anche essere costituito da qualunque altro polimero di polipropilene o polietilene usato convenzionalmente per produrre pellicole colate.

Secondo un'altra forma realizzativa preferita, sulla superficie opposta dello strato di base è previsto un secondo strato esterno, fornendo così una forma realizzativa a tre strati dell'invenzione. Ancora, il secondo strato esterno (in realtà il terzo strato della pellicola) può essere costituito dalla composizione polimerica descritta sopra, in generale per il 50 fino al 100% in peso, preferibilmente da 80 a <100% in peso della composizione polimerica. In alternativa, tale terzo strato può essere costituito da altri polimeri termoplastici adatti usati convenzionalmente per pellicole colate.

Se si desidera, tra lo strato di base e lo strato o strati esterni possono essere messi in opera strati intermedi.

Tra le varie composizioni polimeriche a due componenti descritte sopra, la composizione rispettiva degli strati esterni sarà scelta indipendentemente da cia-

scun'altra a seconda delle richieste con riferimento alle proprietà superficiali della pellicola. In modo specifico, il rapporto HCPP:HP della rispettiva composizione può essere lo stesso o differente in ogni strato esterno. In caso di strati esterni non preferiti che non sono costituiti dalla composizione a due componenti, può essere impiegato qualsiasi altro polimero di polipropilene o polietilene che è usato convenzionalmente per produrre pellicole colate. In generale, le percentuali di entrambi gli strati esterni sono comprese nel campo da 30 a 50% della pellicola, ciascun rispettivo spessore essendo indipendente dall'altro, lo spessore complessivo della pellicola varierà nel campo da 50 a 200 μ m, preferibilmente da 70 a 180 μ m.

Se uno qualunque degli strati descritti sopra contiene meno del 100% in peso della composizione polimerica, altri polimeri convenzionali, come polimeri di propilene o polietilene, o mescole madri costituiranno il resto dello strato. Tali mescole madri comprendono additivi adatti, ad es. agenti di scorrimento, agenti antistatici e/o lubrificanti come descritto ulteriormente sotto. Per forme realizzative bianche o colorate, le mescole madri contengono i rispettivi pigmenti. In alternativa, tali additivi come citati sopra possono anche essere aggiunti direttamente ai rispettivi polimeri.

Per tali forme realizzative non trasparenti dell'invenzione, lo strato pigmentato comprende solitamente pigmenti in una quantità da 1 a 10% in peso, in particolare da 4 a 8% in peso rispetto al peso dello strato pigmentato. Per gli scopi della presente invenzione, il termine pigmento comprenderà pigmenti bianchi nonché pigmenti colorati. Tali pigmenti hanno generalmente un diametro particellare medio nel campo da 0,01 ad un massimo di 5 μ m, preferibilmente da 0,01 a 2 μ m.

I pigmenti convenzionali sono materiali quali litopone, nano-compositi, ossido di alluminio, solfato di alluminio, carbonato di calcio, carbonato di magnesio, silicati, come silicato di alluminio (argilla di caolino) e silicato di magnesio (talco), biossido



di silicio e biossido di titanio. Sono impiegati preferibilmente carbonato di calcio, biossido di silicio e solfato di bario.

Le particelle di biossido di titanio comprendono generalmente almeno il 95% in peso di rutilo e sono impiegate preferibilmente con un rivestimento di ossidi inorganici e/o di composti organici contenenti gruppi polari e non polari. Rivestimenti di TiO_2 di questo tipo sono noti nella tecnica anteriore.

La miscela madre, preferibilmente miscela di TiO_2 , contiene in generale i pigmenti descritti sopra in una concentrazione dal 50 all'80% in peso, preferibilmente circa 60% in peso ed è generalmente basata su una matrice di LDPE, LLDPE, omopolimero propilenico o copolimero propilenico. Il peso specifico della miscela madre va da 1,6 a 2,3 g/cm^3 , il MFR variando da 3 a 15 g/10min (ASTM D 1238 Cond L) 230°C/2,16kg oppure il MFR variando da 5 a 18g/10min (190°C/2,16kg).

Allo scopo di migliorare le proprietà adesive dello strato o degli strati esterni, almeno una superficie della pellicola può essere trattata mediante effetto corona, alla fiamma, o al plasma per accentuare così la tensione superficiale.

L'invenzione riguarda inoltre un processo per la produzione della pellicola colata a più strati secondo l'invenzione tramite il processo di coestrusione. In generale, per produrre pellicole colate, il polimero viene alimentato ad un estrusore, il polimero fuso viene estruso attraverso un bocchettone di estrusione a fessura su un rullo refrigerato per raffreddare il polimero fuso in una pellicola solida.

Per la produzione della pellicola colata secondo l'invenzione questo processo è attuato estrudendo o coestrudendo la(e) massa(e) fusa(e) della composizione polimerica corrispondente al(i) singolo(i) strato(i) della pellicola attraverso un bocchettone per pellicola piana, prelevando la risultante pellicola mono- o multistrato su uno o più rulli per la solidificazione, eventualmente fissando termicamente la pellicola, ed even-

tualmente trattando a corona o a fiamma o con plasma la pellicola su un lato o su entrambi gli strati superficiali.

Come è prassi convenzionale nel processo di coestrusione, la mescola polimerica o la miscela di polimeri di ciascun singolo strato rispettivo viene dapprima compressa e liquefatta in un estrusore, essendo possibile che eventuali additivi siano già aggiunti alla composizione polimerica o introdotti a questo stadio tramite una mescola madre. Le masse fuse sono poi forzate simultaneamente attraverso un bocchettone per pellicole piane (bocchettone a fessura), e la pellicola estrusa a più strati è poi prelevata su uno o più rulli di rimozione, durante i quali essa si raffredda e solidifica. È risultato particolarmente favorevole mantenere il rullo o i rulli di rimozione, mediante i quali la pellicola estrusa viene raffreddata e solidificata, ad una temperatura da 10 a 90°C, preferibilmente da 2 a 60°C. La formazione della pellicola può essere seguita generalmente dal suo fissaggio a caldo (trattamento termico), in cui la pellicola è tenuta ad una temperatura da 30 a 90°C per circa 0,5-10 secondi. La pellicola è successivamente avvolta in modo convenzionale per mezzo di un'unità di avvolgimento.

Come detto sopra, eventualmente una o entrambe la(e) superficie della pellicola è(sono) trattata(e) mediante uno dei metodi noti. Per il trattamento ad effetto corona, la pellicola è fatta passare tra due elementi conduttori che servono da elettrodi, con una tensione, di solito una tensione alternata (circa 10.000 V e 10.000 Hz) applicata tra gli elettrodi, tanto alta che si verificano scariche a spruzzo o a corona. In conseguenza della scarica a spruzzo o a corona, l'aria sopra la superficie della pellicola si ionizza e reagisce con le molecole della superficie della pellicola, provocando la formazione di inclusioni polari nella matrice polimerica sostanzialmente non polare. Le intensità del trattamento sono comprese nell'intervallo usuale, preferibilmente da 38 a 45 dine/cm secondo la produzione.

Al fine di migliorare ulteriormente certe proprietà della pellicola termoplastica formata, gli strati possono contenere inoltre additivi in quantità efficaci. Preferibilmente ogni strato contiene agenti stabilizzanti e neutralizzanti che sono compatibili con i polimeri dei rispettivi strati. Facoltativamente, lo strato di base e/o gli strati di copertura possono contenere uno o più degli agenti di scorrimento o agenti antistatici o lubrificanti descritti sotto in dettaglio.

Gli stabilizzanti sono aggiunti di solito in una quantità tra 0,05 e 2% in peso, rispetto al peso dello strato. Particolarmente adatti sono gli stabilizzanti fenolici, gli stearati di metalli alcalini o alcalino-terrosi e/o i carbonati di metalli alcalini o alcalino-terrosi. Gli stabilizzanti fenolici sono preferiti in una quantità da 0,1 a 0,6% in peso, in particolare da 0,15 a 0,3% in peso ed aventi un peso molecolare maggiore di circa 500 g/mol. Sono particolarmente vantaggiosi il pentaeritritil-tetrakis-3-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)propionato e l'1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)benzene.

Come neutralizzanti sono preferibilmente indicati diidrocilite, stearato di calcio e/o carbonato di calcio aventi una dimensione particellare media di $0,7\mu\text{m}$ al massimo, una dimensione particellare assoluta minore di $10\mu\text{m}$ ed un'area superficiale specifica di almeno $40\text{ m}^2/\text{g}$.

Si è trovato inoltre che l'incorporazione di antistatici e lubrificanti agli strati di copertura della pellicola formata è specificamente vantaggiosa.

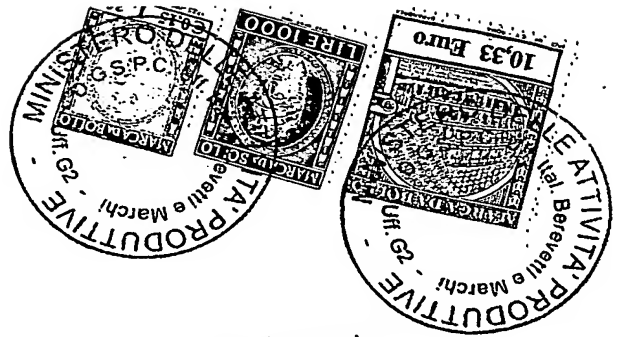
Possono essere usati antistatici come alcansolfonati di metalli alcalini, polidiorganosilossani (polidialchilsilossani, polialchilfenilsilossani e simili) modificati con polieteri, cioè etossilati e/o propossilati. Sono essenzialmente preferiti ammine terziarie o esteri di alcoli poliidrossilici a catena lineare e saturi. Le ammine preferite contengono un radicale alifatico avente da 10 a 20 atomi di carbonio che sono sostituiti

da gruppi idrossi-(C₁-C₄)alchilici, dove N,N-bis(2-idrossietil)alchilammine aventi da 10 a 20 atomi di carbonio, preferibilmente da 12 a 18 atomi di carbonio, nel radicale alchilico sono particolarmente adatte. Il monostearato di glicerolo è un alcol poli-idrossilico preferito. La quantità efficace di antistatici è compresa nell'intervallo da circa 0,05 a 0,5% in peso, rispetto al peso dello strato.

I lubrificanti sono ammidi di acidi alifatici superiori, esteri di acidi alifatici superiori. La quantità efficace di lubrificante è compresa nell'intervallo da 0,01 a 3% in peso, preferibilmente da 0,02 a 1% in peso. Particolarmente adatta è l'aggiunta di ammidi alifatiche superiori nell'intervallo da circa 0,01 a 0,25% in peso nello strato di copertura. Una ammido alifatica particolarmente adatta è erucammide, oleammide o stearinammide.

La pellicola termoplastica formata a più strati della invenzione è molto indicata per il processo di etichettatura in stampo, compresi i processi di etichettatura per stampaggio ad iniezione, per termoformatura e per stampaggio a soffiatura. La pellicola formata è eccellente per stampabilità mediante tutti i processi convenzionali con gli strati esterni della composizione a due componenti. Il contenitore etichettato mostra l'aspetto ottico desiderato senza difetti, grazie all'effetto di buccia d'arancia o alle bollicine. Quando è usata in accordo con l'invenzione, la pellicola formata può essere lavorata e manipolata estremamente bene. In particolare, la pellicola può essere tagliata ed impilata senza alcun problema ed essere successivamente separata benissimo e senza errori ad alta velocità. In aggiunta, l'etichetta tagliata a misura ha una bassissima tendenza ad arricciarsi, il che permette alla pila di etichette di essere maneggiata benissimo.

Il seguente esempio è fornito in modo da mettere in grado le persone di comune esperienza nel campo di realizzare la pellicola formata dell'invenzione. Questi esempi



non intendono limitare l'ambito di ciò che l'inventore considera come sua invenzione.

Esempio 1

Una pellicola trasparente a tre strati avente una struttura di strato ABA, cioè in cui uno strato superiore A era stato applicato ai due lati dello strato di base B, fu estrusa con il metodo di coestrusione da un bocchettone per pellicole piane ad una temperatura di estrusione di 260°C. Uno dei due strati sommitali A fu trattato con effetto corona. Lo strato di base aveva la composizione seguente:

73,00% in peso di un omopolimero propilenico ad alta cristallinità avente un contenuto solubile in xilene del 3% in peso (basato su PP al 100%) ed un punto di rammollimento Vicat di 158°C, nonché un indice di scorrimento a fusione di 7g/10min a 230°C e un carico di 21,6 N (ISO 1133); (componente HCPP),

27,00% in peso di un copolimero eterofasico avente un indice di scorrimento a fusione di 0,8g/10min e un punto di rammollimento Vicat di 150°C (componente HP)

Gli strati sommitali A avevano la composizione seguente

70,00% in peso di un omopolimero propilenico altamente cristallino avente un contenuto solubile in xilene del 3% in peso (basato su PP al 100%) ed un punto di rammollimento Vicat di 158°C, nonché un indice di scorrimento a fusione di 7g/10min a 230°C e un carico di 21,6 N (ISO 1133); (componente HCPP)

27,00% in peso di un copolimero eterofasico avente un indice di scorrimento a fusione di 0,8g/10min e un punto di rammollimento Vicat di 150°C

3,00% in peso di una miscela madre di antistatico e agente di scorrimento.

Tutti gli strati contenevano stabilizzante convenzionale ed agente stabilizzante in quantità efficaci, ad es. inferiori a 0,15% in peso. In più, entrambi gli strati di co-pertura contenevano una quantità efficace di agente antistatico e di scorrimento, ad es. Armostat e un'ammide di acido grasso.

Dopo coestrusione, la pellicola coestrusa a tre strati fu prelevata e raffreddata tramite un primo rullo di rimozione ed un ulteriore trio di rulli, poi trattata a corona su un lato. La temperatura di raffreddamento a rulli era circa 20°C. La pellicola formata a più strati prodotta in questo modo aveva una tensione superficiale di 42 dine/cm sul lato trattato direttamente dopo la produzione. La pellicola aveva uno spessore di circa 80 μm , lo spessore di ciascuno strato sommitale essendo di circa 16 μm . La pellicola aveva una densità di circa 0,89 g/cm³.

Esempio 2

Una pellicola trasparente fu prodotta come descritto nell'esempio 1. Furono usati gli stessi HCPP, HP e mescola madre come descritti nell'esempio 1. Il rapporto di HCPP a HP nello strato di base e di copertura fu variato. Lo strato di base conteneva 60% del componente HCPP e 40% del componente HP. Lo strato sommitale conteneva 57,50% in peso del componente HCPP, 40% in peso del componente HP e 2,5% in peso della mescola madre di antistatico e agente di scorrimento. Le condizioni di produzione non furono modificate rispetto all'esempio 1.

Esempio comparativo 1

Una pellicola fu prodotta come descritto nell'esempio 1. Invece dell'omopolimero propilenico altamente isotattico, nello strato di base e negli strati di copertura fu impiegata una materia prima convenzionale avente un contenuto solubile in xilene del 7% in peso (basato su PP al 100%) e un punto di fusione di 165°C ed un indice di scorrimento a fusione di 3,5g/10min. Il resto della composizione e le condizioni di produzione non furono modificati rispetto all'esempio 1.

Esempio comparativo 2

Una pellicola fu prodotta come descritto nell'esempio 1. Tutti gli strati erano costituiti dal componente HCPP solo e non contenevano HP. Il resto della composi-

zione e le condizioni di produzione non furono modificati rispetto all'esempio 1.

Esempio comparativo 3

Una pellicola fu prodotta come descritto nell'esempio 1. Tutti gli strati erano costituiti dal componente HP solo e non contenevano HCPP. Il resto della composizione e le condizioni di produzione non furono modificati rispetto all'esempio 1.

Le proprietà delle pellicole secondo gli esempi 1 e 2 sono descritte nella tabella sottostante.

Tabella 1

Proprietà	Unità	Esempio 1	Esempio 2	Metodo di prova
Resist. a trazione				ASTM D882 - DIN 53455
MD	N/mm ²	26	23	
TD	N/mm ²	24	25	
Allung. a rottura				ASTM D882 - DIN 53455
MD	%	620	460	
TD	%	570	620	
C.O.F. pellic/pellic (statico)		0,45	0,55	ASTM S1894 - DIN 53375
Lucentezza (60°)	%	25	19	ASTM D 2457
Velo	%	40	42	ASTM D 1003
Grado di trattam.	dine/cm	>42	>40	ASTM D 2578

Esempio 3

Una pellicola a tre strati avente struttura di strato ABA, in cui cioè uno strato sommitale A era stato applicato su entrambi i lati dello strato di base B, fu estrusa con il metodo di coestrusione da un bocchettone per pellicole piane ad una temperatura di estrusione di 260°C. Uno degli strati sommitali fu trattato ad effetto corona.

Lo strato di base B aveva la seguente composizione

60,00% in peso di un omopolimero propilenico altamente cristallino come descritto nell'esempio 1 avente in contenuto solubile in xilene del 3% in peso (basato su PP al 100%) e un punto di rammollimento Vicat di 158°C, l'indice di scorrimento a fusione dell'omopolimero propilenico è 7g/10min a 230°C ed un carico di 21,6 N (ISO 1133), (componente HCPP),

24,00% in peso di un copolimero eterofasico avente un indice di scorrimento a fusione di 0,8g/10min e un punto di rammollimento Vicat di 150°C (componente HP),

16,00% in peso di una mescola madre contenente 70% di TiO_2 , (vettore PE).

Gli strati sommitali consistevano di

67,00% in peso di un omopolimero propilenico altamente cristallino (HCPP) avente un contenuto solubile in xilene del 3% in peso (basato su PP al 100%) e un punto di rammollimento Vicat di 158°C, l'indice di scorrimento a fusione dell'omopolimero propilenico è 7g/10min a 230°C ed un carico di 21,6 N (ISO 1133),

30,00% in peso di un copolimero eterofasico avente un indice di scorrimento a fusione di 0,8g/10min e un punto di rammollimento Vicat di 150°C

3% in peso di una mescola madre di agente antistatico e di scorrimento

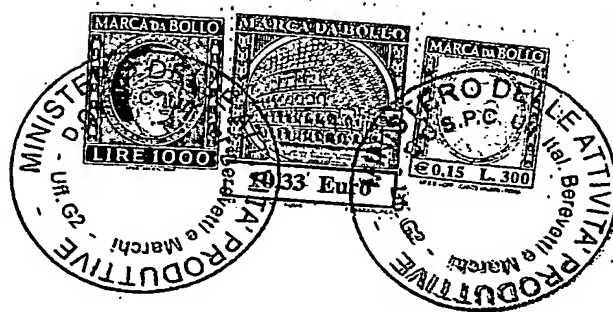
Tutti gli strati contenevano agente stabilizzante e neutralizzante convenzionali in quantità efficaci, ad es. inferiori a 0,15% in peso. Inoltre entrambi gli strati di copertura contenevano una quantità efficace di agente antistatico e di scorrimento, ad es. Armostat e un'ammide di acido grasso.

Dopo coestrusione, la pellicola coestrusa a tre strati fu prelevata e raffreddata tramite un primo rullo di rimozione e un ulteriore trio di rulli, poi trattata a corona su un lato. La temperatura del rullo refrigerante era circa 20°C.

La pellicola formata a più strati prodotta in questo modo aveva una resistenza a trazione superficiale su un lato di 40 dine/cm direttamente dopo la produzione. La pellicola aveva uno spessore di circa 100 μm , lo spessore degli strati sommitali essendo circa 40 μm . La pellicola aveva una densità di 0,925 g/cm^3 .

Esempio 4

Fu prodotta una pellicola come descritto nell'esempio 3. Il rapporto della me-



scola madre bianca fu variato. Lo strato di base conteneva il 60% del componente HCPP, 20% del componente HP e 20% di una miscela madre bianca (a base di copolimero statistico propilene-etilene) avente il 60% di TiO_2 . Il resto della composizione e le condizioni di produzione furono invariate rispetto all'esempio 3.

Le proprietà delle pellicole secondo gli esempi 3 e 4 sono descritte nella seguente tabella.

Proprietà	Unità	Esempio 3	Esempio 4	Metodo di prova
Resist. a trazione				ASTM D882 - DIN 53455
MD	N/mm ²	25	32	
TD	N/mm ²	22	26	
Allungam. a rottura				ASTM D882 - DIN 53455
MD	%	500	550	
TD	%	570	600	
C.O.F. pell/pell (statico)		0,50	0,50	ASTM S1894 - DIN 53375
Lucentezza (45°)	%	20	20	ASTM D2457
Opacità (100μ)	%	74	75	Macbeth D200-II
Grado di trattamento	dine/cm	>40	>40	ASTM D2578

Tutte le pellicole secondo gli esempi e gli esempi comparativi furono stampate, tagliate in forma di etichette ed impilate. Le pile di etichette furono fornite nel modo consueto in corrispondenza della macchina di formatura e le pile furono preparate per la rimozione delle etichette. L'attrezzatura e le operazioni necessarie a questo fine sono note dalla tecnica anteriore e sono descritte, per esempio, in pubblicazioni societarie della Hoechst Trespaphan. Una macchina di formatura con alimentazione automatica di etichette fu caricata con materiale per stampaggio in HD-PE e operò nelle usuali condizioni di lavorazione per HD-PE.

Le pellicole secondo gli esempi furono separate bene dalla pila. L'aspetto del contenitore etichettato era ottimo con le pellicole secondo l'invenzione. Le pellicole secondo gli esempi comparativi mostrarono vari difetti.

Le materie prime e le pellicole furono caratterizzate usando i metodi di misura

seguenti:

Indice di scorrimento a fusione

L'indice di scorrimento a fusione fu misurato in accordo con DIN 53735 per un carico di 212,6 N e a 230°C.

Punto di fusione

Misurazione DSC, massimo della curva di fusione, velocità di riscaldamento 20°C/min.

Tensione superficiale

La tensione superficiale fu determinata con il metodo ad inchiostro (DIN 53364).

Determinazione del peso molecolare Mw

I pesi molecolari medi Mw e Mn e il grado di dispersione del peso molecolare medio Mw/Mn furono determinati secondo DIN 55672, parte 1, per mezzo della cromatografia di permeazione su gel. Come eluente, invece di THF fu usato ortodichlorobenzene. Poiché i polimeri olefinici da esaminare sono insolubili a temperatura ambiente, l'intera misurazione è effettuata ad alta temperatura (135°C).

Contenuto di atattico

Il contenuto di atattico del polimero può essere caratterizzato per mezzo del contenuto insolubile/solubile della materia prima in xilene. Di solito, viene condotta un'estrazione Soxhlet, essendo vantaggioso riempire l'apparecchio Soxhlet con un disco compresso invece che con granuli del polimero. Lo spessore del disco compresso non dovrebbe qui superare 500 micron. Per la determinazione quantitativa del contenuto estraibile del polimero, è di cruciale importanza assicurare un tempo di estrazione sufficiente di 8 fino a 24 ore.

La definizione operativa del contenuto insolubile PP_{iso} in percentuale è data dal

rapporto dei pesi della frazione secca insolubile in n-xilene rispetto al peso del campione: $PP_{iso} = 100$ (peso insolubile in xilene frazione/campione)

La differenza rimanente dà il contenuto di atattico solubile. L'estratto secco in xilene mostra che esso non consiste generalmente di polimero atattico puro. Nella estrazione, durante la misurazione vengono pure estratti oligomeri alifatici ed olefinici, in particolare oligomeri isotattici, come anche eventuali additivi.

Indice di isotatticità della catena/Stereoregolarità

L'isotatticità della catena è determinata per mezzo di spettroscopia ^{13}C -NMR ad alta risoluzione, dove il campione NMR da scegliere non è la materia prima originale, ma è invece la frazione insolubile in xilene. Allo scopo di caratterizzare la isotatticità delle catene di polimero, si fa uso comunemente in pratica dell'indice spettroscopico ^{13}C -NMR triadico II.

Cristallizzazione

La temperatura di cristallizzazione è determinata fondendo un campione di polimero a 220°C in un calorimetro a scansione differenziale (DSC), Perkin Elmer Series 7, poi raffreddando il campione a 10 gradi C per minuto. La temperatura di picco della temperatura di cristallizzazione viene poi riportata come la temperatura di cristallizzazione (T_c).

Tendenza all'arricciamento

Un foglio di pellicola in formato DIN A4 viene posto con il lato inferiore o con il lato superiore su un substrato piano. Dopo che la carica statica si è dispersa, si valuta se e in che misura gli orli della pellicola si sollevano dal substrato e, quando è opportuno, si misura. La tendenza all'arricciamento è considerata buona se l'altezza del bordo è inferiore a 1 mm, moderata se arriva a 2 mm.

Capacità di separazione:

Si valuta la frequenza con la quale la macchina manipolatrice preleva più di un foglio di pellicola dalla pila durante il caricamento di una macchina per stampa offset o della macchina per stampaggio a soffiatura. La facilità di separazione dalla pila è considerata buona ad un tasso di errata rimozione minore di 1:10.000, scarsa se maggiore di 1:5.000.

Aspetto della bottiglia etichettata

Si valuta il numero e la dimensione delle bollicine sollevate ed inoltre le bollicine vengono classificate per tipo e dimensione.



RIVENDICAZIONI

1. Pellicola piana polipropilenica mono- o multistrato comprendente almeno uno strato in cui detto almeno uno strato comprende una composizione polimerica a due componenti di un primo componente I ed un secondo componente II, caratterizzata dal fatto che il primo componente I è un omopolimero propilenico ad elevata cristallinità ed il secondo componente II è un copolimero propilenico eterofasico.
2. Pellicola piana secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che l'omopolimero propilenico ad alta cristallinità ha una stereoregolarità dal 94 al 99%.
3. Pellicola piana secondo la rivendicazione 2, caratterizzata dal fatto che l'omopolimero propilenico ad alta cristallinità contiene dal 98 al 100% in peso di unità propileniche.
4. Pellicola piana secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto che l'omopolimero propilenico ad alta cristallinità ha un indice di scorrimento a fusione da 5 a 10g/10min e un punto di fusione da 150 a 170°C.
5. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che l'omopolimero propilenico ad alta cristallinità contiene dal 1,5 al 5% in peso di solubili in xilene.
6. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il copolimero propilenico eterofasico comprende una matrice omopolimerica di propilene e una fase di gomma elastomerica dispersa.
7. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il copolimero propilenico eterofasico contiene dal 12 al 18% in peso di solubili in xilene.
8. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il copolimero propilenico eterofasico ha un contenuto in etilene dal 5 al 15%

in peso, basato sul peso del copolimero propilenico eterofasico.

9. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il copolimero propilenico eterofasico ha un indice di scorrimento a fusione di 0,2 a 5g/10min.
10. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il copolimero propilenico eterofasico ha un punto di rammollimento Vicat da 145 a 155°C.
11. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il propilene eterofasico contiene meno del 5 – 20% in peso della fase gomma elastomerica, basato sul peso del copolimero propilenico eterofasico.
12. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che la fase gomma elastomerica dispersa è un copolimero etilene propilene.
13. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che la gomma copolimerica etilene propilene ha un contenuto in etilene dal 40 al 65%.
14. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che la composizione polimerica a due componenti è una miscela dei due componenti.
15. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che la composizione polimerica a due componenti è una mescola dei due componenti.
16. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che il rapporto dei due componenti I e II è nell'intervallo da HCPP:HP = 90: 10 a 50:50.
17. Pellicola piana secondo la rivendicazione in cui detto rapporto è nell'intervallo

da HCPP:HP = 80:20 a 60:40.

18. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che lo strato base contiene dal 80 al 100% in peso della composizione polimerica a due componenti, basato sul peso dello strato.

19. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che, lo strato base contenente la composizione polimerica a due componenti è almeno il 50% dello spessore complessivo della pellicola.

20. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che un secondo strato contenente dal 80 al 100% in peso della composizione polimerica a due componenti è previsto sulla prima superficie dello strato base.

21. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che un terzo strato contenente dal 80 al 100% in peso della composizione polimerica a due componenti è prevista sulla seconda superficie dello strato base.

22. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che sono previsti uno o due strati intermedi tra gli strati esterni e lo strato base.

23. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che lo strato base contiene da 1000 a 3000 ppm di un agente nucleante.

24. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che entrambi gli strati di copertura contengono un agente antistatico ed un agente di scivolamento.

25. Pellicola piana secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzata dal fatto che l'agente antistatico è glycerol-monostearato e l'agente di scorrimento è oleammide e/o stearammide.

26. Etichetta fatta con una pellicola piana secondo una delle rivendicazioni precedenti.

28. Uso dell'etichetta secondo la rivendicazione 26 in un processo di etichettatura e stampo in cui il contenitore é formato mediante stampaggio a soffiatura.

pp. MOPLEFAN S.p.A.

Il mandatario Società Italiana Brevetti S.p.A.

Dr. Pasquale V. PIZZOLI
N° iscr. Albo 128 BM

